

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-148226

(43)Date of publication of application : 05.07.1986

(51)Int.Cl.

C08G 59/24

C08G 59/32

C09D 3/58

(21)Application number : 59-271431

(71)Applicant : TOTO KASEI KK

(22)Date of filing : 21.12.1984

(72)Inventor : TACHIBANA AKIHIRO  
HOSONO TAKAYOSHI  
TAKANO TAKEKO

## (54) SOLID EPOXY RESIN FOR PAINT AND LAMINATED BOARD

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the titled resin giving a coating film having excellent adhesivity, flexibility, chemical resistance and corrosion resistance, and composed of a reaction product obtained by the reaction of a specific novolak epoxy resin, a glycidyl ether of polyhydric phenol, a polyhydric phenol, etc. and a catalyst at specific ratios.

**CONSTITUTION:** The objective resin is composed of a reaction product of (A) a novolak epoxy resin derived from epichlorohydrin and a phenolic resin composed of a phenol, a substituted phenolic compound and a formaldehyde source, (B) a diglycidyl ether of a polyhydric phenol, or its alkyl or halogen derivative, (C) a polyhydric phenol or its alkyl or halogen derivative, and (D) a catalyst. The amount of the component A is 5.0W60.0pts.(wt.), preferably 10W30pts., that of the component B is 95.0W40.0pts., preferably 60W90pts., and that of the component C is 5W60pts. per 100pts. of A+B.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-148226

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 G 59/24  
59/32  
C 09 D 3/58

識別記号

1 0 1  
1 0 2

庁内整理番号

6946-4 J  
6946-4 J  
6516-4 J

③ 公開 昭和61年(1986)7月5日

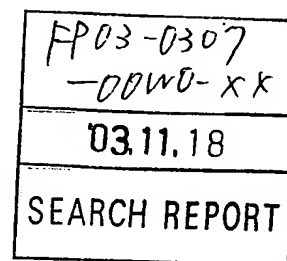
審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 塗料用及び積層板用固体状エポキシ樹脂

⑯ 特 願 昭59-271431

⑰ 出 願 昭59(1984)12月21日

⑱ 発 明 者 橋 明 弘 船橋市丸山2丁目29番1号  
⑱ 発 明 者 細 野 高 良 東京都江戸川区北葛西1丁目10番16号  
⑱ 発 明 者 高 野 武 子 東京都江戸川区大杉1丁目23番20号  
⑲ 出 願 人 東都化成株式会社 東京都江戸川区船堀2丁目15番4号  
⑳ 代 理 人 弁理士 滝川 敏雄



## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塗料用及び積層板用固体状エポキシ樹脂

## 2. 特許請求の範囲

固体状エポキシ樹脂であつて、

- (A) フェノールおよび置換フェノール類とホルムアルデヒド供給物質とから成るフェノール系樹脂とエピクロルヒドリンとから得られるノボラック型エポキシ樹脂。
- (B) 多価フェノールのジグリシジルエーテル又はそのアルキル又はハロゲン誘導体。
- (C) 多価フェノール又はそのアルキル又はそのハロゲン誘導体。

## (D) 触媒

の反応生成物より成り、かつ成分(A)が5.0ないし60.0重量部、成分(B)が95.0ないし40.0を超える重量部、成分(C)が成分(A)、(B)配合物100重量部に對し、5.0ないし60.0重量部範囲にあることを特徴とする塗料用及び積層板用固体状エポキシ樹脂。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塗料用及び積層板用として有用なるエポキシ樹脂に関するものである。

〔従来技術及び発明が解決しようとする問題点〕

一般に市販されている各種エポキシ樹脂の中でビスフェノール A から誘導されるエポキシ樹脂が、硬化剤および他の副資材との組み合わせにより、塗料、接着剤、電気電子用材料、土木建築材料、複合材料、機能材料等の各分野に最も広く使用されており、重要な工業材料として発展を続けている。しかし、それぞれの用途において従来以上の高度の性能が要求されていることも事実である。例えば、塗料関係の用途では長期間にわたる防食性能、耐熱性能、無機および有機の酸、アルカリ性物質に対する耐薬品性、さらには各種の有機溶剤に対する抵抗性などは十分に満足されているとは限らず、改良の必要性がある。特に常温で乾燥する塗料ではこの傾向は強い。また電気電子部品材料関係の用途に

かいても、耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に対してさらに高い性能が要求されている。このような傾向はビスフェノールA型エポキシ樹脂のみでなく、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂についても同様であると言える。

各種の応用分野において以上の高性能化の要求に対して従来から、架橋剤、副資材の選択および架橋密度を向上する目的でフェノールノボラック又は、 $\alpha$ -クレゾールノボラックなどから誘導される多官能の特殊エポキシ樹脂などの配合技術、または特開昭58-79011号に開示されているように、フェノールノボラック型もしくは、クレゾールノボラック型の多官能エポキシ樹脂、多価フェノールのジグリシジルエーテル、多価フェノールの特定割合を予め反応させた固体状エポキシ樹脂の使用等により対応されているが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、多官能の $\alpha$ -クレゾールノボラック又はフェノールノボラック型のエポキシ樹脂を配合しても目標とした高性能の硬化物特性がかならずしも得られず、むしろビスフ

エノールA型エポキシ樹脂の硬化物特性よりも劣るものであり、また前記特開昭58-79011号に示される固体状エポキシ樹脂は特殊な用途に使用した場合は満足すべき効果をあげることができ、塗料用に用いた場合は硬化塗膜が硬くなりすぎる事、及び金属に対する密着性が劣る事により実用上満足できる効果をあげることができなかった。また、積層板用に用いた場合はワニス粘度が高くなり、クロスへの含浸性が悪くなる事、及び硬化物が硬くなりすぎ、ドリル加工性に問題のある事により実用上満足できる効果をあげることが難しかつた。

例えば、第1表で明らかな様に、YD-011(東都化成(株)製固体状エポキシ樹脂、エポキシ当量473g/eq、ビスフェノール型)、耐食性を向上する目的で多官能エポキシ樹脂YDPN-638(東都化成(株)製フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量178g/eq)を溶融ブレンドした系と、YD-011の単独の塗膜性能を比較した場合、YDPN-638を溶融ブレンドした系

- 3 -

- 4 -

第1表 塗膜物性の比較  
の方がむしろ特性が劣っている事が判る。

試験項目	YD-011		YD-011/YDPN-638 溶融ブレンド樹脂	
	アーカー-870		アーカー-870	
硬化剤	2H		2H	
架橋密度	100/100		100/100	
コパネン目試験	4日		4日	
促進海水 (60℃)	プリスタダ(4M)		プリスタダ(4M)	
10%酢酸 (20℃)	プリスタダ(6M)		プリスタダ(4M)	
耐メタノール性 (20℃)	異状なし		異状なし	
耐メチルエチルソルベント (20℃)	異状なし		異状なし	
10%カク性ソーダ (20℃)	異状なし		異状なし	
塩水噴霧試験 (平面部)	500Hr 異状なし		500Hr 異状なし	

- 5 -

※アーカー-870 …… セールテルニ-社製、脂  
肪族系分離アミンアダクト、アミン価360 mg  
KOH/g

※プリスタ …… 判定は日本塗料検査協会写真判  
定集による。

※塗膜硬化条件 20℃で7日間、膜厚125～  
150  $\mu$  dry

前述の様な事実の原因を調査した結果、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂の硬化反応速度の差が原因となり架橋密度が不均一になるためであると考えられる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記問題点の解決策として永年に亘る研究の結果、硬化反応性又は骨格の異なる2種類のエポキシ樹脂を予め特定割合で化学結合させる事により、それぞれの持っているエポキシ樹脂の長所が発揮できる塗料用及び積層板用として有用なる新規のエポキシ樹脂が得られる事を発見した。ここで言う2種類のエポキシ樹脂とは、  
(A)成分として

- 6 -

フェノールおよび置換フェノールとホルムアルデヒド供給物質とから得られるフェノール系樹脂とエピクロルヒドリンとから反応させて得られる物質を称するものであり、好的にはフェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂がある。置換フェノールとしてはクレゾール等がある。ホルムアルデヒド供給物質とはホルマリン、パラホルムアルデヒド等がある。

#### (B) 成分として

多価フェノール類のジグリシジルエーテルがあり、このものは多価フェノールとエピクロルヒドリンとから反応させて得られるものであり、公知の反応方法で得ることができる。

さらに、(A)成分と(B)成分のそれぞれのエポキシ樹脂を化学的に結合するには、相互に反応する結合剤が必要となるが、これは、

#### (C) 成分として

多価フェノール類、例えば2-2'-ビス(p-ヒドロキシルフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、およびビス(p-ヒドロキシルフェニル)

- 7 -

いし60.0重量部であるが、これは目標とするエポキシ樹脂の分子量により決定される。

上記したように、成分(A)、(B)、(C)の特定割合は塗膜用あるいは積層板用として使用する場合に重要であり、この範囲外の反応割合では塗膜用あるいは積層板用として十分な性能を与えることができないものである。

本発明の反応過程は技術的にはよく知られており、一般的に触媒又は促進剤の存在下でノボラック型エポキシ樹脂、多価フェノールのグリシジルエーテル又はそのアルキル又はハロゲン誘導体、および多価フェノール又はそのアルキル又はハロゲン誘導体の反応を基本とする。典型的な触媒、促進剤としてはアルカリ性水酸化物およびハロゲン化物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アミンおよびそれらの塩酸塩類、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩類、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル4-メチルイミダゾール等のイミ

- 9 -

ダタン[ビスフェノール]等のビス(p-ヒドロキシルフェニル)アルカン類、およびこれらの核ハロゲン置換体、1,3-ジヒドロキシルベンゼン(レゾール)等のジヒドロキシルベンゼン類および、これらのアルキル化合物および核ハロゲン置換体、さらにビスフェノールスルホン等のジフェノール類をも含めた全ての多価フェノールであり、好的にはビスフェノールA又はビスフェノールF、又はテトラブロムビスフェノールAが一般的に使用される。

成分(A)及び成分(B)の合計重量部において、(A)成分は5.0ないし60.0重量部の範囲にあり、好ましくは塗膜用の用途としては10.0ないし30.0重量部の範囲であり、積層板用の用途としては10.0ないし45.0重量部の範囲である。(B)成分は40.0を超えた値ないし95.0重量部の範囲であり、好ましくは塗膜用の用途としては70.0ないし90.0重量部であり、積層板用の用途としては60.0ないし90.0重量部の範囲である。

(C)成分は(A)、(B)成分100重量部に対し5.0な

- 8 -

メゾール系化合物、トリフェニルホスホニウム等の酸性リン系化合物などがある。また、このとき公知の溶媒で希釈して反応することもできる。

(A)、(B)成分の骨格の異なるエポキシ樹脂を80ないし100℃で熔融混合し、これに(C)成分の多価フェノールを配合して120℃前後で攪拌する事により透明な熔融混合物が得られる。この温度にて触媒を投入し系内温度を140ないし180℃に上げ反応をする。反応の終点は触媒の種類により異なるが、エポキシ当量の経時変化を測定し安定となる所を反応の終点とするが、一般的に反応時間は3ないし4時間である。得られるエポキシ樹脂は一般的に固体状樹脂である。

#### [作用]

このようにして得られた新規のエポキシ樹脂は従来のビスフェノールA型エポキシ樹脂と同様に、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド樹脂、およびそれらのアダクト硬化剤、ジシアンジアミド、酸ヒドライド、酸無水物、カルボン酸類、フェノール樹脂等の公知の硬化剤で硬化さ

- 10 -

せることにより、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂の熔融ブレンドしたものとは比べ、耐熱性、耐薬品性、電気特性等の優れた硬化物が得られる。特に耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性の抵抗性が優れる。これらの特性から改良を要求される塗料、接着、電気電子等の関連用途において有用である。

また、当該エポキシ樹脂-硬化剤系は硬化の前に通常の充填剤、顔料、可塑剤、希釈剤、硬化促進剤、増量剤、可撓性付与剤、耐燃性付与剤等を配合して使用することもできる。これらの充填剤、顔料等としては、例えばカーボンブラック、ガラス繊維、炭素繊維、ポリエチレン粉末、石棉、石英粉、ケイ酸塩、炭酸カルシウム、ベントナイト、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、アルミニウム粉末等がある。その他の添加剤として難燃剤、チクソ性付与剤、シリコン、ステアリン酸塩類等も添加することができる。また、促進剤として添加するものは、当該エポキシ樹脂の反応で使用

- 11 -

状態にした。このうちビスフェノールAに対して100 ppmの2-エチル4-メチルイミダゾールを加え温度を170℃まで上げて4時間反応を行なった。得られた固体状エポキシ樹脂は、エポキシ当量498g/eq、軟化点84.0℃であつた。

#### 実施例2

実施例1と同様にして「YD-128」の534部、「YDPN-638」の229部、ビスフェノールAの237部、ビスフェノールAに対して100 ppmの2-エチル4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂はエポキシ当量488g/eq、軟化点89.5℃であつた。ブチルカルビトール40%樹脂溶液の粘度は25℃でガードナーホルツ法でMであつた。

#### 実施例3

実施例1と同様にして「YD-128」の457部、「YDPN-638」の305部、ビスフェノールAの238部、ビスフェノールAに対して100 ppmの2-エチル4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂はエポキシ当量

- 13 -

できる触媒と同一のもの他に、更に三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体等も使用することができる。これらの組成物は通常の混合装置（回転機、ローレル機等）を使用することにより公知の方法で製造される。硬化は、一般に0℃ないし190℃の温度範囲で行なわれる。

以下に、実施例によつて本発明の具体的な説明をする。実施例中、すべての数値は特にことわりのない限り重量部を表わす。

#### 〔実施例及び比較例〕

##### 実施例1

攪拌機、冷却管、チン素ガス導入装置および温度計をそなえた四ツ口フラスコに「YD-128」（東都化成(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190g/eq）の612部、「YDPN-638」（東都化成(株)製フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量178g/eq）の153部を仕込みチン素ガスを流しながら約80℃まで加熱し十分熔融した後、ビスフェノールAの235部を加え120℃まで加熱し透明熔融

- 12 -

489g/eq、軟化点93.0℃であつた。

##### 実施例4

実施例1と同様にして「YD-128」の585部、「YDPN-638」の146部、ビスフェノールAの213部、ビスフェノールAに対して100 ppmの2-エチル4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂はエポキシ当量651g/eq、軟化点92.5℃であつた。

##### 比較例1

YD-011（東都化成(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量473g/eq、軟化点63.0℃）

##### 比較例2

YD-011とYDPN-638（東都化成(株)製フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量178g/eq、ブチルカルビトール60%樹脂溶液の粘度I~J（25℃、ガードナーホルツ法））とのそれぞれ80部と20部の熔融ブレンド樹脂。このエポキシ当量は358g/eqであつた。

- 14 -

## 比較例 3

実施例 1 と同様に「YD-128」の 164 部、「YDPN-638」の 655 部、ビスフェノール A の 181 部、ビスフェノール A に対して 100 ppm の 2-エチル 4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂はエポキシ当量 340g/eq、軟化点 90.0℃であつた。ブチルカルビトール 40 部樹脂溶液の粘度は 25℃で、ガードナーホルツ法で T~U であつた。

## 比較例 4

YD-014 (東都化成(株)製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 950g/eq、軟化点 95.0℃)

実施例 1~3 で得られた各種の改良されたエポキシ樹脂と、比較例 1~3 として市販のエポキシ樹脂およびそれらの溶融ブレンド樹脂とを本発明で特定している範囲外の固体状エポキシ樹脂を用いて、常温硬化によるそれぞれの硬化物の塗膜性能評価を行なつた。これらの結果を第 2 表および第 3 表に示す。

- 15 -

※エポキシ樹脂はメチルエチルケトン 70 部樹脂溶液とした。

※DDM(4,4'-メチレンジアニリン)はメチルセロソルブ 50 部溶液とした。

※DICY(ジシアンジアミド)はDICY 4 部、ジメチルホルムアミド 15 部、メチルセロソルブ 15 部の組成とし、触媒としてBDMA(ベンジルジメチルアミン) 1 部、メチルセロソルブ 9 部に調整した。

※配合比はエポキシ樹脂と硬化剤ともに固形分値で示した。

※ゲルタイム……150℃熱板上で測定した。

※Tg点……塗膜による針進入法による測定。塗膜の硬化条件はDDMの場合150℃×60分、DICYの場合180℃×60分とした。

以下余白

第 2 表 ゲルタイムおよび Tg 点

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
エポキシ樹脂配合比(%)	100			100		
硬化剤配合比(%)	9.9	10.2	10.1	10.6	14.0	14.5
DICY/BDMA	38.0/2	39.0/2	39.0/2	40.0/2	54.0/2	58.0/2
ゲルタイム(sec)	233	165	117	367	—	—
Tg点(℃) TMA	124	120	127	116	119	140
	—	123	125	—	90	135

- 16 -

第 3 表 耐薬品性

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
エポキシ樹脂配合比(%)	100			100		
硬化剤配合比(%)	21.7	22.1	22.1	22.7	30.2	31.8
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H
蒼盤目試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100
デボン耐衝撃性	○	○	○	○	×	×
耐屈曲性 (4mmφ)	○	○	○	○	×	10mmφ ×
MHI方式促進海水 (60℃×5日)	○	○	○	ブリスダ 4L	ハクリ	○
耐塩水噴霧試験 (500Hr)	○	○	○	○	×	○
耐10%酢酸 (20℃、10日)	○	○	○	ブリスダ 6M	ブリスダ 4VL	○
耐メチルソブチルケトン (20℃、1ヵ月)	○	○	○	○	×	○
耐メタノール (20℃、1ヵ月)	○	○	○	○	×	○

※硬化剤はセーデルニ社製アンカー 870、  
アンカー 870/キシレン/n-ブタノール

- 17 -

- 18 -

= 6 / 2 / 2 重量部に 5 部 加 した。

※主剤、硬化剤配合比は固形分値

※試験片 JIS-G-3141 SPCC-SB

※塗膜硬化 20℃×7日、膜厚 100~125 μdry  
クリア塗膜

※デュボン耐衝撃性 … 条件 1/2<sup>B</sup>×500g×50mm  
受打ち

※プリスタ … 日本塗料検査協会写真判定集による。

※○印は変化なし、×印は変化ありを表わす。

また、実施例 4 で得られた改良されたエポキシ樹脂と、比較例 4 として市販のエポキシ樹脂の固体状エポキシ樹脂を用いて、粉体塗料用としてのそれぞれの硬化物の塗膜性能評価を行なった。この結果を第 4 表に示す。

以下余白

第 4 表 粉体塗料用としての評価

		実施例 4	比較例 4
塗料組成	エポキシ樹脂配合比部	65.2部	66.5部
	硬化剤配合比部(ジアンパミド)	4.2部	2.9部
	酸化チタン	30.0部	30.0部
	モダフロー	0.5部	0.5部
	硬化触媒	0.1部	0.1部
硬化条件		200℃×15分	
膜厚		150 μ	
塗膜物性	ゲルタイム(180℃)	123sec	190sec
	ゲルタイム(200℃)	63sec	98sec
	鉛筆硬度	2H	H
	エリクセン(4部)	pass	pass
	Tg点	130℃	109℃
	麥盤目試験	100/100	100/100
	耐衝撃性(1/8 <sup>B</sup> ×500g×50mm)	pass(○)	pass(○)
	耐5%硫酸(20℃×1ヵ月)	異状なし	異状なし
	耐5%NaOH(20℃×1ヵ月)	異状なし	異状なし
	耐塩水噴霧試験(500Hr)	異状なし	異状なし

- 19 -

※試験片：軟鋼板 JIS G 3141 (SPCC-SB)  
2.0×70×150 mm、メチルエチルケトンで脱脂  
後サンドブラスト処理(エメリー#180)

※モダフロー モンサント社製流れ調整剤

#### 実施例 5

実施例 1 と同様にして「YD-128」の 579.6 部、「YDPN-638」の 102.3 部、テトラブROMビスフェノール A の 317.7 部、ビスフェノール A の 0.4 部、多価フェノールに対して 100 ppm の 2-エチル 4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂は、エポキシ当量 401 g/eq、軟化点 70.5℃、ブROM含有量 18.7% であつた。ブチルカルビトール 40% 樹脂溶液の粘度は 25℃でガードナーホルツ法で A~B であつた。

#### 実施例 6

実施例 1 と同様にして「YD-128」の 480.5 部、「YDPN-638」の 200.4 部、テトラブROMビスフェノール A の 318.0 部、ビスフェノール A の 1.6 部、多価フェノールに対して 100

ppm の 2-エチル 4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂は、エポキシ当量 405 g/eq、軟化点 74.0℃、ブROM含有量 18.6% であつた。ブチルカルビトール 40% 樹脂溶液の粘度は 25℃でガードナーホルツ法で B であつた。  
実施例 7

実施例 1 と同様にして「YD-128」の 374.2 部、「YDPN-638」の 306.0 部、テトラブROMビスフェノール A の 318.0 部、ビスフェノール A の 1.8 部、多価フェノールに対して 100 ppm の 2-エチル 4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂はエポキシ当量 402 g/eq、軟化点 81.5℃、ブROM含有量 18.7% であつた。ブチルカルビトール 40% 樹脂溶液の粘度は 25℃でガードナーホルツ法で B~C であつた。

#### 比較例 5

YDB-500 (東都化成(株)製難燃性臭素化エポキシ樹脂、エポキシ当量 510 g/eq、軟化点 77.0℃、ブROM含有量 21.6%) と、YDPN-

- 21 -

- 22 -

638 とのそれぞれ 85 部 5 部の溶解ブレンド樹脂。これのエポキシ当量は 395.0 g/eq、ブロム含有量 18.4 % であつた。

#### 比較例 6

実施例 1 と同様にして「YD-128」の 154.3 部、「YDPN-638」の 616.3 部、テトラブROMビスフェノール A の 229.4 部、多価フェノールに対して 100 ppm の 2-エチル 4-メチルイミダゾールから得られた固体状エポキシ樹脂は、エポキシ当量 290.0 g/eq、軟化点 70.5 °C、ブロム含有量 13.1 % であつた。ブチルカルビトール 40 % 樹脂溶液の粘度は 25 °C でガードナーホルト法で B であつた。

実施例 5 ~ 7 で得られた各種の改良されたエポキシ樹脂と、比較例 5 ~ 6 として市販のエポキシ樹脂の溶解ブレンド樹脂および本発明で特定している範囲外の固体状エポキシ樹脂を用いて、それぞれの硬化物の銅張りガラス積層板による特性評価を行なつた。これらの結果を第 5 表に示す。

第 5 表 ガラス積層板の特性比較

	実 施 例			比 較 例		測 定 法
	5	6	7	5	6	
積層板 RC %	249	254	260	247	252	
ビール強度 20°C $Kg/cm^2$	2.4	2.4	2.5	2.3	—	JIS-C-
80°C /	2.2	2.2	2.3	2.0	—	6481
150°C /	2.0	2.1	2.1	1.8	—	
曲げ強度 20°C $Kg/cm^2$	654	679	691	584	656	JIS-K-
80°C /	567	591	602	474	563	6911
150°C /	238	253	275	199	242	
曲げ弾性率 20°C $tonf/cm^2$	2.7	2.9	3.3	2.5	3.0	JIS-K-
80°C /	2.8	2.9	3.1	2.7	2.9	6911
150°C /	0.9	1.1	1.3	0.6	1.0	
ガラス転移点 °C	143	150	153	132	158	TMA(Z方向)
吸水率 %	0.06	0.06	0.04	0.08	0.05	JIS-C-6481 E-24/50 + D-24/23
誘電率 1MHz 20°C	4.9	4.7	4.7	5.0	4.8	C-96/20/65
50°C	5.0	4.8	4.8	5.1	4.9	JIS-C-
100°C	5.0	4.8	4.8	5.1	4.9	6481
150°C	5.1	5.0	5.0	5.3	5.0	
ドリル加工性	優	優	優	良	良	
硬化剤配合比(部)	346	342	345	351	478	

- 23 -

※硬化剤は DICY (ジシアンジアミド) / メチルセロソルブ / ジメチルホルムアミド = 3 / 15 / 15 に調整した。

※ガラスクロス: WE-18G-104BZ 電気用エポキシラン処理、平織りガラスクロス (厚み 0.18 mm) 日東紡績(株)製

※銅箔 3EC (厚み 35  $\mu$ 、重量 305 g/m<sup>2</sup>、10Z/Ft<sup>2</sup>) 三井金属鉱業(株)製

※成形条件 ガラス布含浸 → 昼夜放置 (風乾) → 乾燥 (130 °C × 7 分 オープン中) → 成形 (170 °C × 20 kg/cm<sup>2</sup> × 2 Hr プリプレグ 9 plies)

※測定: JIS C 5020 の 3.3 判定状態 A の湿度 2 級、相対湿度 2 級の室内で 96 時間放置した。

※ドリル加工性: 樹脂スミアの目視検査

ドリル径 0.1 インチ、回転数 20,000 回転、送り 40 インチ/分

比較例 6 の樹脂はガラスクロスとのなじみが悪く、含浸に手数がかかり、得られた積層板の性能にバラツキが多かつた。又、第 5 表の結果より明らかな如くドリル加工性、電気特性が悪い等、物

- 25 -

性の均衡が不充分であつた。

#### 〔発明の効果〕

本発明にかかるエポキシ樹脂は上記実施例及び比較例より明らかな如く、塗膜用あるいは積層板用エポキシ樹脂として優れているものであり、塗膜として硬化させた場合に密着性、可視性、耐薬品性、耐食性の点において非常に優れているものである。

また、積層板として硬化させた場合にクロスへの含浸性が高い事、硬化物に対するドリル加工性が高い等の他、第 5 表にて明らかな様に電気特性、物理特性において非常に優れているものである。

出願人 東都化成株式会社

代理人 滝川 敏雄

- 26 -



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**